

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. April 2003 (24.04.2003)

PCT

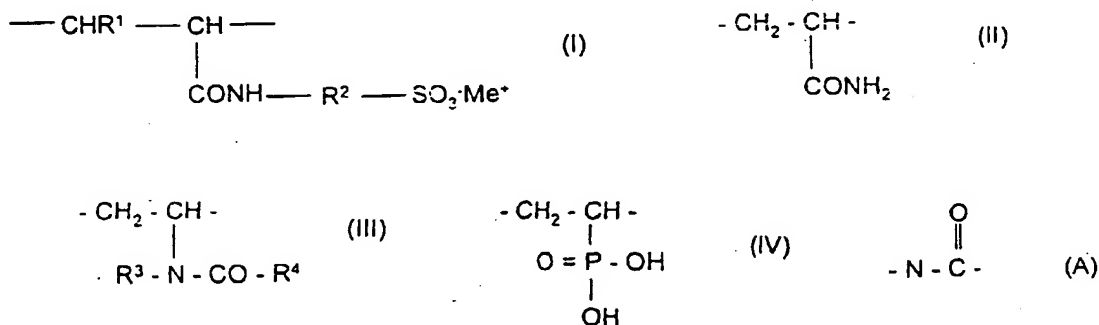
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/033860 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: E21B 33/138 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TR OIL SERVICES [GB/GB]; Howe Moss Place, Kirkhill Industrial Estate, Dyce, Aberdeen, Scotland, AB21 0GS (GB).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10683
- (22) Internationales Anmeldedatum: 24. September 2002 (24.09.2002) (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEIER, Karl, Heinz [DE/DE]; Mailänder Strasse 19, 60598 Frankfurt am Main (DE). KAYSER, Christoph [DE/DE]; Am Bangert 16b, 55127 Mainz (DE). MORSCHHÄUSER, Roman [DE/DE]; Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE). TARDI, Aranka [DE/DE]; Montastrasse 6, 63543 Neuberg (DE). SCHÄFER, Michael [DE/DE]; In der
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 50 190.0 12. Oktober 2001 (12.10.2001) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REDUCING OR COMPLETELY ELIMINATING WATER INFLUX IN AN UNDERGROUND FORMATION, AND CROSSLINKABLE COPOLYMERS FOR IMPLEMENTING SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERRINGERUNG ODER ZUR VOLLSTÄNDIGEN EINSTELLUNG VON WASSERZUFLÜSSEN BEI EINER UNTERIRDISCHEN FORMATION, UND VERNETZBARE COPOLYMERE ZU DESSEN DURCHFÜHRUNG



(57) Abstract: The invention concerns a method for reducing or completely eliminating water influx in an oil or natural gas borehole, said method consisting in introducing in said borehole an aqueous solution of a copolymer comprising: A) 40-98 wt. % of structural units of formula (I), wherein: R¹ is hydrogen or methyl; R² represents C₂-C₁₀ alkylene; and Me⁺ represents an ammonium metal ion and an alkali metal ion; B) 0.1 to 58 wt. % of structural units of formula (II); C) 0.1 to 10 wt. % of structural units of formula (III), wherein: R³ and R⁴ independently of each other represent hydrogen, methyl or ethyl, or R³ and R⁴ represent together a propylene group, which, with inclusion of a radical (A), form a pyrrolidone radical or, with inclusion of a pentamethylene group, forms a caprolactam radical; D) 0.1 to 10 wt. % of structural units of formula (IV). The method is characterized in that it consists in introducing in the ground or deposit, simultaneously with the copolymer or subsequently, an agent for crosslinking the copolymer, said agent comprising at least a zirconium, chromium, titanium or aluminium compound, before operating the borehole for oil and/or natural gas mining.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Verringerung oder zur vollständigen Einstellung von Wasserzuflüssen bei einer unterirdischen Formation, und vernetzbare Copolymere zu dessen Durchführung Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verringerung oder vollständigen Einstellung der Wasserzuflüsse zu einer Erdöl- oder Erdgasproduktionsbohrung, indem man in diese Bohrung eine wässrige Lösung eines Copolymers einbringt, wobei das Copolymer A) 40 -98 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (I) worin R¹ Wasserstoff oder Methyl, R² C₂-C₁₀-Alkylen, und Me⁺

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/033860 A2



Hochstadt 9, 63584 Gründau (DE). MORGAN, James, C. [GB/GB]; Horseshoe Cottage, 80 Potley Hill Road, Yateley, Hampshire GU46 6AG (GB). GUNN, Alistair [GB/GB]; 17 Bideford Close, Woodley, Reading, Berkshire, RG5 3SE (GB).

(74) Anwälte: MIKULECKY, Klaus usw.; Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CA, ID, NO, SG, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

ein Ammonium- oder ein Alkalimetallion bedeutet; B) 0,1 bis 58 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (II); C) 0,1 bis 10 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (III), worin R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, oder R³ und R⁴ zusammen eine Propylengruppe, die unter Einschluss eines Restes einen Pyrrolidonrest oder unter Einschluss einer Pentamethylengruppe einen Caprolactamrest bildet, bedeutet, und D) 0,1 bis 10 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (IV) enthält, und gleichzeitig mit dem Copolymer oder danach in die Formation bzw. Lagerstätte einen Vernetzer für das Copolymer einbringt, der wenigstens eine Zirkonium-, Chrom-, Titan- oder Aluminiumverbindung umfasst, und anschliessend die Bohrung zur Gewinnung von Erdöl und/oder Erdgas in Betrieb nimmt.

Beschreibung

Verfahren zur Verringerung oder zur vollständigen Einstellung von Wasserzuflüssen bei einer unterirdischen Formation, und vernetzbare

5 Copolymere zu dessen Durchführung

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung oder zur vollständigen Einstellung von Wasserzuflüssen bei einer unterirdischen Formation, die Kohlenwasserstoffe enthält, zu der Produktionsbohrung. Die
- 10 vorliegende Erfindung betrifft ferner vernetzbare Copolymere, die im Verfahren anwendbar sind. Mit diesem Verfahren wird die Absperrung von Wasser erreicht, ohne deshalb den Durchgang von Öl und/oder von Kohlenwasserstoffgas zu der Bohrung wesentlich zu erschweren.
- 15 Oft existiert Wasser als Salzlösung in derselben Formation wie Öl oder Gas. Die Gewinnung von Öl oder von Kohlenwasserstoffgas bringt also die Gewinnung von Wasser in einer solchen Menge mit sich, dass sie beträchtliche Probleme aufwirft; sie verursacht direkt oder indirekt Ablagerung von Salzen in der Nachbarschaft der Bohrung oder in der Bohrung selbst, sie vergrößert beträchtlich die Korrosion
- 20 aller Metallteile untertage oder übertage, sie vergrößert ohne Nutzen die Mengen der gepumpten, übergeführten und gelagerten Flüssigkeiten und sie schafft mit dem Öl Emulsionen, die schwierig übertage zu brechen sind und die untertage in den Hohlräumen der Formation Blockierungen bilden können.
- 25 Gemäß dem Stand der Technik sind zahlreiche Verfahren vorgeschlagen und ausgeübt worden, die dazu bestimmt sind, die Wasserzuflüsse in die Bohrungen zur Gewinnung von Öl oder Kohlenwasserstoffgas zu verringern. Sie bestehen oft darin, in der Formation zwischen dem Wasser und der Bohrung oder zwischen dem Wasser und dem Öl oder Kohlenwasserstoffgas eine undurchdringliche
- 30 Sperre einzubringen. Die gewöhnlich eingebrachten Mittel blockieren fast ebenso viel Öl oder Kohlenwasserstoffgas wie Wasser. Die Bestandteile dieser Sperrung können sein: Zement, Harze, Suspensionen von festen Teilen, Paraffine oder

wasserlösliche Polymere, die durch Einbringen von sogenannten Vernetzern in der Lagerstätte vernetzt werden.

5 Zur Zeit verwendet man Polymere, die in Lösung in das poröse Milieu eingebracht werden, an der Oberfläche des Feststoffes adsorbiert werden und in den Porenraum hineinragen, so dass sie sich dafür eignen, die Wasserzuflüsse zu verringern. Im Gegensatz dazu passieren die nicht wässrigen Fluide, wie Öl oder vor allem Kohlenwasserstoffgas die adsorbierten Makromoleküle, die nun ein vernachlässigbares Volumen an der Wand einnehmen und so den Durchgang
10 weitgehend freilassen.

Aus US-A-4 095 651 ist die Verwendung von hydrolysierten Polyacrylamiden bekannt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dieser Polymertyp hauptsächlich gegenüber Wasser mit geringem Salzgehalt wirksam ist und durch das Wasser
15 mit höherem Salzgehalt unwirksam wird. Bei höheren Temperaturen neigen diese Polymeren in Gegenwart von mehrwertigen Ionen zur Bildung von Niederschlägen, die die Poren der Gesteinsformationen verstopfen können.

Aus US-A-4 718 491 ist die Verwendung von Polysacchariden bekannt. Diese
20 Verbindungen, die schlecht in den Porenraum injizierbar sind, bewirken zwar eine Verzögerung oder Verminderung des Wasserzuflusses, lassen aber nur eine unvollständigen Nutzung der vorhandenen Kohlenwasserstoffreserven der Lagerstätten zu, bzw. verlieren bei höheren Temperaturen ihre Wirkung.

25 Aus US-A-4 842 071 ist die Verwendung von nicht-hydrolysierten Acrylamidpolymeren oder -copolymeren bekannt, die durch nachträgliches Einbringen einer wässrig-basischen Lösung hydrolysiert werden. Dieses Verfahren besitzt Nachteile hinsichtlich eines zusätzlichen Arbeitsaufwandes durch das Einbringen einer weiteren Lösung, sowie durch die Problematik der
30 Erreichbarkeit der injizierten Polymerlösung durch das Nachlegen der basischen Lösung und im Hinblick auf eine erhöhte Korrosionsanfälligkeit der eingesetzten Geräte. Zudem ist die Wirksamkeit der Polymerlösung nur bei erfolgter

Umsetzung mit der wässrig-basischen Lösung gegeben, wobei der Grad der Wirksamkeit durch den Umsetzungsgrad bestimmt wird.

5 EP-B-0 577 931 offenbart ein Verfahren zur Wasserabspernung, das von Polymeren aus 5 - 90 Gew.-% AMPS, 5 bis 95 Gew.-% N-Vinylamiden sowie ggf. bis zu 90 Gew.-% N,N-Diallylammoniumverbindungen und ggf. bis zu 90 Gew.-% eines weiteren olefinisch ungesättigten Monomers Gebrauch macht. Diese Polymere sind unvernetzt. Dieses Verfahren wirkt nur bei relativ kleinen Permeabilitäten, etwa bei Gassonden mit Permeabilitäten im Bereich von einigen
10 mD (Millidarcy).

WO-01/49971 offenbart Copolymere und ein Verfahren zur Wasserabspernung unter Verwendung dieser Copolymere, die Struktureinheiten von Vinylphosphonsäure, Acrylamid und gegebenenfalls auch AMPS und
15 N-Vinylformamid enthalten, und die mit Zirkoniumverbindungen vernetzt werden können. Der Anteil der vernetzbaren Phosphonsäure- und Carboxylgruppen muss zwischen 0,01 und 7,5 Mol-% liegen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verringerung des
20 Wasserzuflusses in Produktionsbohrungen zur Verfügung zu stellen, ohne die Gewinnung von Öl oder Kohlenwasserstoffgas zu vermindern.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass wasserlösliche Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkylensulfonsäure, N-Vinylamiden, Acrylamid und
25 Vinylphosphonsäure, die während der Anwendung vernetzt wurden, sich durch eine hohe Adsorption an den Gesteinen der Lagerstätte auszeichnen, ein elastisches Dehn-Stauchverhalten besitzen, eine besondere Stabilität gegenüber Salzen in Lagerstättenwassern zeigen und über einen breiten Temperaturbereich, insbesondere bei höheren Temperaturen, eingesetzt werden können. Die
30 Temperaturstabilität lässt sich durch das Verhältnis von Acrylamid zu Acrylamidoalkylensulfonsäure steuern.

Überraschenderweise wurde ferner gefunden, dass die Erhöhung des Anteils an Acrylamidoalkylensulfonsäure zu einer erhöhten Stabilität des vernetzen Gels unter erhöhter Temperatur führt. Die Möglichkeit der Stabilitätssteuerung bietet einige Vorteile. Zunächst einmal kann die Lebensdauer einer Behandlung bei erhöhten Lagerstättentemperaturen erhöhen. Dieser Punkt kann über die Wirtschaftlichkeit einer Behandlung entscheiden. Lagerstätten mit Temperaturen von $> 80^{\circ}\text{C}$ waren häufig nicht mehr wirtschaftlich zu behandeln.

Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit gezielt ein Polymer zu wählen, das in der Lebensdauer seiner Wirksamkeit unter den geplanten Bedingungen begrenzt ist. Vielfach ist die Auswirkung einer Behandlung zur Modifikation der relativen Permeabilitäten einer Lagerstätte nicht bekannt und erste Behandlungen einer Quelle experimentell. Eine solche Behandlung verändert die gesamten Flüssigkeitsströme der Lagerstätte. Das hat weitreichende Konsequenzen auf die Bildung von Ablagerungen, Korrosion oder die Integrität der Formation. Für den Fall, dass diese Ergebnisse nicht den gewünschten Effekt zeigen, ist es erwünscht das Behandlungsergebnis wieder rückgängig machen zu können. Eine Behandlung, die nach einer kurzen Testphase wieder unwirksam wird ist daher insbesondere für die experimentelle Implementierung der Methode sehr vorteilhaft.

Das erfindungsgemäße Verfahren darf nicht mit dem Verfahren zur tertiären Gewinnung von Öl verwechselt werden, bei dem eine Polymerlösung, die im allgemeinen eine schwache Konzentration besitzt (einige 100 ppm) durch eine oder mehrere Injektionsbohrungen eingebracht wird, und zwar mit einem ausreichenden Druck, damit die Lösung in die Formation eindringt und einen Teil des Öles dieser Formation ersetzt, das sodann mit einer anderen Reihe von Produktionsbohrungen gewonnen wird. Die eingebrachten Mengen sind in der Größenordnung des Volumens der Formation. Es ist wohlbekannt, dass polymerhaltiges Wasser für dieses Gewinnungsverfahren viel wirksamer ist, da es viskoser ist als das Lagerstättenwasser.

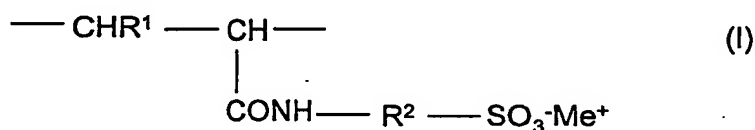
Das erfindungsgemäße Verfahren, dessen Ziel es ist, die Wasserzuflüsse zu einer Produktionssonde im Laufe der Produktion zu reduzieren, besteht darin, in die Lagerstätte - ausgehend von dieser Bohrung - eine Menge einer Polymerlösung einzubringen, und diese untertage zu vernetzen.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Verringerung oder vollständigen Einstellung der Wasserzuflüsse zu einer Erdöl- oder Erdgasproduktionsbohrung, indem man in diese Bohrung eine wässrige Lösung eines Copolymers einbringt, wobei das Copolymer

10

A) 40 - 98 Gew.-% Struktureinheiten der Formel



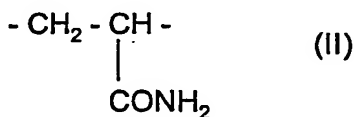
15 worin

R¹ Wasserstoff oder Methyl,

R² C₂-C₁₀-Alkylen, und

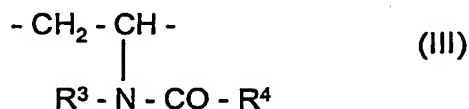
Me⁺ ein Ammonium- oder ein Alkalimetallion bedeutet,

20 B) 0,1 bis 58 Gew.-% Struktureinheiten der Formel



C) 0,1 bis 10 Gew.-% Struktureinheiten der Formel

25



worin

R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, oder R^3 und R^4 zusammen eine Propylengruppe, die unter Einschluss eines Restes

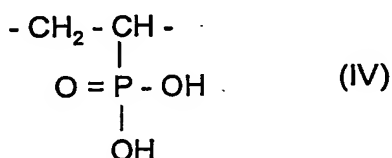


5

einen Pyrrolidonrest oder unter Einschluss einer Pentamethylengruppe einen Caprolactamrest bildet, bedeutet, und

D) 0,1 bis 10 Gew.-% Struktureinheiten der Formel

10



enthält, und gleichzeitig mit dem Copolymer oder danach in die Formation bzw. Lagerstätte einen Vernetzer für das Copolymer einbringt, der wenigstens eine

15 Zirkonium-, Chrom-, Titan- oder Aluminiumverbindung umfasst, und anschließend die Bohrung zur Gewinnung von Erdöl und/oder Erdgas in Betrieb nimmt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Copolymer welches Struktureinheiten A), B), C) und D) wie oben definiert enthält.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend ein Copolymer welches Struktureinheiten A), B), C) und D) wie oben definiert enthält, sowie mindestens eine Titan-, Chrom-, Zirkonium- oder Aluminiumverbindung.

25 Vorzugsweise wird der Vernetzer nach dem Copolymer in die Formation bzw. Lagerstätte eingebracht.

R^2 bedeutet bevorzugt $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkylen, besonders bevorzugt C_4 -Alkylen. Die

Struktureinheiten A) leiten sich vorzugsweise von 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS) ab. Das Copolymer enthält vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-%, insbesondere 70 bis 97,7 Gew.-% der von AMPS abgeleiteten Struktureinheiten.

- 5 Die Struktureinheiten B) liegen vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 45 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% im Copolymeren vor.

In bevorzugten Struktureinheiten C) bedeuten R^3 und R^4 Wasserstoff.

- 10 Vorzugsweise enthält das Copolymer 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,8 bis 3 Gew.-% Struktureinheiten C).

Die Struktureinheiten D) liegen vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 5, insbesondere 0,8 bis 3 Gew.-% vor.

15

Die Molekulargewichte der Copolymeren liegen vorzugsweise zwischen 50.000 und $2 \cdot 10^7$ g/mol. Besonders bevorzugt sind Molekulargewichte von 500.000 bis 10^7 g/mol, insbesondere 10^6 bis $8 \cdot 10^6$ g/mol.

- 20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform addieren sich die Struktureinheiten A), B), C) und D) zu 100 Gew.-%.

- 25 Die Copolymere sind durch Copolymerisation der Verbindungen erhältlich, aus denen sich die Struktureinheiten der Formeln I, II, III und IV ableiten. Es handelt sich bei den Copolymeren um Hauptkettencopolymere, nicht um Pfropfcopolymere.

Die Copolymerisation kann nach allen bekannten Polymerisationsverfahren im Bereich von pH 4 bis 12, vorzugsweise 6 bis 9, durchgeführt werden.

- 30 Vorzugsweise wird sie als Gelpolymerisation durchgeführt.

Zur Einstellung des pH-Wertes werden zweckmäßigerweise alkalisch reagierende

- Salze von Alkalimetallen, z.B. Alkalikarbonate, Alkalihydrogenkarbonate, Alkaliborate, Di- oder Tri-Alkaliphosphate, Alkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine der Formel $N(R^7)_3$ eingesetzt, worin R^7 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyethyl ist und wobei mindestens einer der
- 5 Reste R^7 verschieden ist von Wasserstoff. Bevorzugte Basen zur Einstellung des pH-Wertes sind die obengenannten Alkaliverbindungen, insbesondere Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumkarbonat, Natriumhydrogenkarbonat, Kaliumkarbonat und Kaliumhydrogenkarbonat und Natrium- oder Kaliumborate. Die Polymerisationsreaktion kann initiiert werden durch energiereiche
- 10 elektromagnetische oder korpuskulare Strahlung oder durch Substanzen, die Radikale bilden. Dementsprechend sind als Polymerisationsinitiatoren geeignet organische Perverbindungen, wie z.B. Benzoylperoxid, Alkylhydroperoxid, wie z.B. Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Dialkylperoxide, wie z.B. Bi-, tert.-Butylperoxid oder anorganische Perverbindungen, wie z.B.
- 15 Kalium- oder Ammoniumpersulfat und Wasserstoffperoxid, ferner Azoverbindungen, wie z.B. Azo-bis-isobutyronitril, 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid oder Azo-bis-isobutyramid. Es ist vorteilhaft, die organischen oder anorganischen Perverbindungen in Kombination mit reduzierenden Substanzen sind Natriumpyrosulfit, Natriumhydrogensulfid, Thionylchlorid, Ascorbinsäure oder
- 20 Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Sulfoxylaten. Besonders vorteilhaft lässt sich die Polymerisation unter Einsatz von Mannich-Addukten von Sulfinsäuren, Aldehyden und Aminoverbindungen ausführen, wie sie beispielsweise in DE-13 01 566 beschrieben worden sind.
- 25 Es ist weiterhin bekannt, den Polymerisationsansätzen kleine Mengen von sogenannten Moderatoren zuzusetzen, die den Verlauf der Reaktion dadurch harmonisieren, dass sie das Reaktionsgeschwindigkeits-Zeitdiagramm abflachen. Sie führen damit zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Reaktion und ermöglichen damit, einheitliche Produkte mit äußerst geringen
- 30 Qualitätsabweichungen herzustellen. Beispiele für geeignete Moderatoren dieses Typs sind Nitrilo-tris-propionylamid oder Hydrohalogenide von Monoalkylaminen, Dialkylaminen oder Trialkylaminen, wie z.B. Dibutylaminhydrochlorid. Auch bei der

Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate können solche Moderatoren mit Vorteil verwendet werden.

Weiterhin können den Polymerisationsansätzen sogenannte Regulatoren
5 zugesetzt werden; das sind solche Verbindungen, die das Molekulargewicht der hergestellten Polymerisate beeinflussen. Brauchbare bekannte Regulatoren sind z.B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und Amylalkohole, Alkylmercaptane, wie z.B. Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan, Isooctylthioglycolat und einige Halogenverbindungen, wie z.B.
10 Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid.

Üblicherweise wird die Polymerisation in einer Schutzgasatmosphäre ausgeführt, vorzugsweise unter Stickstoff.

15 Die Reaktion kann in Lösung, in inverser Emulsion oder - Suspension, oder unter den Bedingungen der Fällungspolymerisation bei Temperaturen von -5 bis 120°C, vorzugsweise von 5 bis 100°C, ausgeführt werden. Wenn Wasser als Lösungsmittel für die Polymerisationsreaktion eingesetzt wird, so verläuft sie in Lösung, und eine wässrige viskose Lösung des Copolymerisats wird erhalten.

20 Das Reaktionsprodukt kann isoliert werden, entweder durch Abdestillieren des Wassers aus der Lösung, oder durch Vermischen der wässrigen Lösung mit organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser vollständig mischbar sind, in denen aber das Copolymerisat unlöslich ist. Bei der Zugabe solcher organischen
25 Lösungsmittel zu der wässrigen Polymerlösung fällt das entstandene Polymerisat bzw. Copolymerisat aus und kann von der flüssigen Phase, z.B. durch Filtration abgetrennt werden. Vorzugsweise wird jedoch die erhaltene wässrige Lösung des Polymerisats bzw. Copolymerisats direkt für den weiteren Gebrauch eingesetzt, gegebenenfalls nach Einstellung auf eine bestimmte gewünschte Konzentration.

30 Wenn die Copolymerisation in einem organischen Lösungsmittel wie z.B. in einem niederen Alkanol, z.B. in tert.-Butanol, durchgeführt wird, so verläuft sie unter den

Bedingungen der Fällungspolymerisation. In diesem Fall fällt das entstandene Polymerisat bzw. Copolymerisat im Verlauf der Reaktion in fester Form aus und kann leicht in üblicher Weise, wie z.B. durch Absaugen und anschließendes Trocknen, isoliert werden. Selbstverständlich ist es auch möglich und in manchen

5 Fällen bevorzugt, das Lösungsmittel aus dem Reaktionsansatz heraus zu destillieren.

Die Copolymere werden in wässriger Lösung in die Formation oder Lagerstätte eingebracht. Die Konzentration der wässrigen Polymerlösung kann innerhalb

10 großer Bereiche gewählt werden und liegt vorzugsweise zwischen 50 und 50.000, insbesondere 500 bis 5000 ppm in Gewichtsanteilen. Die Menge des Copolymers, die man in die Produktionszone um die Bohrung einbringt, hängt von den örtlichen Bedingungen ab. In den meisten Fällen beträgt sie 50 bis 5000 kg und vorzugsweise 200 bis 1000 kg pro Meter der behandelten Zone. Als weiteren

15 Bestandteil kann die Polymerlösung eines oder mehrere Salze von Alkali- oder Erdalkalimetallen, insbesondere NaCl, KCl, MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂, Na₂SO₄, K₂SO₄ und/oder NaNO₃, und allgemein von Chloriden, Sulfaten oder Nitraten von Metallen, wie z.B. Natrium, Kalium, Calcium oder Magnesium enthalten. Man bevorzugt Lösungen, die Natriumchlorid oder Kaliumchlorid enthalten. Besonders

20 bevorzugt sind Seewasser, Formationswasser oder auch Prozesswasser. Die Salze der Erdalkalimetalle sind weniger wünschenswert, insbesondere in größeren Mengen, da sie unerwünschte Niederschläge erzeugen können, z.B. wenn das Milieu Carbonate oder Sulfate enthält oder einen pH-Wert besitzt der gleich oder höher als 9 ist.

25 Die Konzentration an Salzen der salzhaltigen Polymerlösung kann innerhalb großer Bereiche gewählt werden. Sie hängt von der Natur und der Konzentration an Salz des Wassers der Lagerstätte ab und auch von der Natur des Salzes, das in der Polymerlösung vorhanden ist, so dass es nicht möglich ist, einen

30 allgemeinen Bereich der verwendbaren Werte anzugeben. Bevorzugt wird Kaliumchlorid eingesetzt, das das Aufquellen von Ton in den Formationen verhindert. Ein Aufquellen des Tons könnte zu irreversiblen Formationsschäden

führen.

Allgemein fällt für ein gegebenes Salz die Viskosität der Polymerlösung, wenn die Konzentration an diesem Salz wächst. Man kann also vorteilhafter Weise gemäß
5 dem vorliegenden Verfahren eine Polymerlösung verwenden, deren Salzgehalt an Natriumchlorid höher ist als der Salzgehalt des Wassers der Lagerstätte.

Die Art der Einbringung der Polymerlösung ist an sich nicht neu. Man kann sich z.B. auf die Erläuterungen in der US-A-3 308 885 beziehen. Allgemein gesagt, übt
10 man auf die Polymerlösung einen Druck aus, der größer ist als der Druck, der von den Fluiden, wie Lagerstättenwasser, Öl und Kohlenwasserstoffgas in der Lagerstätte ausgeübt wird, die für die Behandlungsweise gewählt wird (Lagerstättendruck), der aber unter dem Druck liegt, der zum hydraulischen Aufreißen der Lagerstätte führt bzw. diesen maximal erreicht.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird die zu behandelnde Formation vorgeflutet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird zwischen der
20 Einbringung des Copolymers und der Einbringung des Vernetzers Wasser, Wasser in dem Salze gelöst sein können, eine Pufferlösung oder eine verdickte wässrige Polymerlösung, in der zusätzlich Salze gelöst sein können, als Spacer in die Bohrung eingebracht.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das oben beschriebene Einbringen eines Spacers auch oder zusätzlich nach dem Einbringen des Vernetzers erfolgen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann nach der Einbringung der
30 Lösungen des Copolymers und des Vernetzers eine mehr oder weniger lange Phase des Einschlusses erfolgen, bevor die Sonde wieder auf Produktion umgestellt wird.

Ebenso kann das Einbringen von Copolymerlösung und Vernetzer in beliebigen Mengenverhältnissen wiederholt werden, bevor oder nachdem die Sonde wieder auf Produktion zurückgeschaltet wurde. Hiermit ist es möglich verschiedene Zonen gezielt zu behandeln.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Teile oder auch die gesamte Polymer-Wasser-Mischungen mit Vernetzer vorbehandelt injiziert.

- Die Vernetzung des Polymers kann im Bedarfsfalle durch Einwirkung bestimmter
- 10 Stoffe auf die Gelbarriere aufgehoben werden. Grundsätzlich eignen sich Mittel, die für das Metallion stärkere Komplexligenanden sind als die Phosphonsäure- bzw. Amin oder Amidgruppen des Polymers, sowie Oxidationsmittel. Bewährt haben sich in dem Zusammenhang Flusssäure oder ihre Vorläufer und starke Chelatbildner wie z.B. EDTA. Unter den Oxidationsmitteln haben sich Persulfate,
- 15 Perborate und Wasserstoffperoxid bewährt.

- Bevorzugte Vernetzer sind Verbindungen des Zirkoniums und/oder des Titans. Besonders bevorzugt sind Chelate von Zirkonium(IV), insbesondere Zirkoniumlactat und Zirkoniumgluconat. Die Vernetzerlösungen werden im
- 20 allgemeinen vor der Einbringung mit Aminen wie Diisopropylamin oder Isopropylamin auf neutralen pH eingestellt. Die Konzentration des Vernetzers in der wässrigen Lösung kann über einen breiten Bereich von 0,001 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf die Zirkonium- und/oder Titankonzentration variieren. Die Konzentration des Vernetzers ist vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis
- 25 0,2 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,025 bis 0,2 Gew.-%, speziell von 0,025 bis 0,15 Gew.-% bezogen auf die Zirkonium- und/oder Titankonzentration.

Die Copolymer- sowie die Vernetzerlösung können vorzugsweise im Bereich von pH 4 bis 6, insbesondere 4,5 bis 5,5 gepuffert sein.

Beispiele

Die nachfolgend aufgelisteten Beispiele zur Synthese von geeigneten Polymeren illustrieren die Erfindung, schränken sie jedoch nicht ein. Die in den Ausführungs- und Tabellenbeispielen benutzten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

Tabelle 1: Verwendete Abkürzungen

AM	Acrylamid
AMPS [®]	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure
NVCap	N-Vinylcaprolactam
NVF	Vinylformamid
NVP	N-Vinylpyrrolidon
VIMA	N-Vinyl-N-methyl-acetamid
VPS	Vinylphosphonsäure

10

Beispiel 1

(Emulsionspolymerisation)

7,5 g Arkopal[®] N 100 (Nichtionischer Emulgator auf der Basis eines oxethylierten Phenolderivats) und 20,5 g Span[®] 80 (Nichtionischer Emulgator auf Basis eines Zuckeralkohol-Stearats) wurden in 350 ml Isopar[®] M (Technisches Gemisch von Isoparaffin mit einem Siedepunkt von ca. 200 - 240°C) aufgelöst und die resultierende Lösung in ein 1-L Reaktionsgefäß gegeben, das mit einem Rührer, Thermometer und einem Stickstoffeinlass versehen war. Dann wurde eine Monomerlösung durch Auflösung von

55 g Acrylamid,
42 g AMPS und
2,3 g Vinylphosphonsäure (VPS) in
120 ml Wasser hergestellt.

Der pH-Wert der Monomerlösung wurde auf 8,5 mit Ammoniak (25 %ig) eingestellt. Der Monomerlösung wurden 1,5 g NVF zugegeben. Unter schnellem

Rühren wurde die wässrige Monomerlösung der organischen Phase zugefügt. Das Reaktionsgefäß wurde evakuiert und anschließend mit Stickstoff gefüllt. Danach wurde eine Lösung von 0,0275 g Ammoniumpersulfat in 3 ml Wasser dem Gemisch zugefügt und damit die Polymerisation gestartet. Die Reaktion dauerte 1 – 1½ Stunden, die Reaktionstemperatur wurde zwischen 30 und 40°C gehalten. Es resultiert eine stabile Emulsion, die unter Verwendung handelsüblicher oberflächenaktiven Mittel in an sich bekannter Weise in Wasser invertiert werden kann. Die resultierende Polymerlösung hatte einen k-Wert von 161.

10

Werden zu 200 ml einer 0,6 %igen wässrigen Lösung des Polymeren 1 ml einer 3 %igen Titanacetat, Zirkoniumlaktat-Lösung zugesetzt, entsteht eine hochviskose Lösung.

15 Beispiel 2

(Lösungspolymerisation)

In einem Polymerisationsreaktor von 1 Liter Inhalt, ausgestattet mit Planschliffdeckel, Rührer, Thermometer und Gaseinleitungsrohr wurden in 400 g Wasser

20

75 g AMPS gelöst,
2 g VPS zugesetzt
und mit Ammoniak (25 %ig) neutralisiert. Dann wurden
23 g Acrylamid und
1 g NVF hinzugefügt.

25

Der pH-Wert wurde auf 8,5 eingestellt und unter Rühren und Einleiten von Stickstoff wurde das Reaktionsgemisch auf 70°C erhitzt.

1 g einer wässrigen 10 %igen Dibutylamin-HCl-Lösung und
0,1 g Ammoniumpersulfat wurden zugegeben.

30

Die Reaktion dauerte etwa 30 Minuten wobei die Temperatur auf 70°C anstieg. Das Reaktionsgemisch wurde viskos. Es wurde unter Rühren noch 2 Std. bei 80°C nachgeheizt. Man erhielt eine klare, hochviskose Lösung. Der k-Wert

betrug 193.

Beispiel 3

(Gelpolymerisation)

- 5 In einem Polymerisationskolben von 1 l Inhalt, ausgestattet mit Planschliffdeckel, Rührer, Thermometer und Gaseinleitungsrohr wurde durch Auflösung von 55 g Acrylamid, 42 g AMPS und 2,3 g VPS in
- 10 250 g Wasser eine Monomerlösung hergestellt. Der pH-Wert wurde mit Ammoniak (25 %ig) auf 8,5 eingestellt. 1,5 g NVF wurde der Lösung zugesetzt. Unter Rühren und Einleiten von Stickstoff wurden schließlich 1 g einer wässrigen 10 %igen Dibutylamin-HCl-Lösung und 0,1 g Ammoniumpersulfat zugegeben. Man ließ unter Stickstoffeinleitung noch 3 Min. bei erhöhter Drehzahl rühren. Die
- 15 Stickstoffeinleitung wurde beendet, Einleitungsrohr und Rührer wurden hochgezogen. Nach einer Induktionszeit von ca. 30 Min. setzte die Polymerisation ein, wobei die Temperatur von 20°C auf 78°C anstieg und die Lösung in ein formstabiles Gel überging. Nach einer Nachwärmzeit von 8 h bei 60°C wurde das Gel auf Raumtemperatur abgekühlt, zerkleinert, getrocknet und gemahlen. Der
- 20 K-Wert betrug ca. 240.

Werden zu 200 ml einer 0,5 %igen wässrigen Lösung 1 ml einer 3,6 %igen Lösung von Zirkoniumacetat zugesetzt, so entsteht eine hochviskose thixotrope Masse.

25

Beispiel 4

(Fällungspolymerisation)

- In einem Polymerisationskolben von 1 Liter Inhalt, ausgestattet mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr wurden in
- 30 400 ml tert.-Butanol, 75 g AMPS und

1,5 g VPS gelöst und mit Ammoniak neutralisiert. Der pH-Wert wurde auf 8,5 eingestellt. Zu dieser Lösung wurden

23 g Acrylamid und

1 g NVF gegeben. Unter Rühren und Einleiten von Stickstoff wurde die

5 Monomerlösung auf 60°C angeheizt und 1 g Azoisobutyronitril zugegeben. Nach einer Induktionszeit von 3 Min. setzte die Polymerisation ein, die

Reaktionstemperatur stieg auf 80°C und das Polymerisat fiel aus. Es wurde noch 2 h bei 80°C nachgeheizt. Das Copolymerisat kann durch Absaugen und

10 Trocknen isoliert werden. Es kann jedoch auch das Lösungsmittel direkt unter vermindertem Druck abdestilliert werden. Man erhielt das Polymere in Form eines weißen, leichten Pulvers, das sich gut in Wasser löste und einen k-Wert von 205 hatte.

Gemäß dieser vier Verfahrensweisen wurden auch die Copolymerisate der folgenden Tabelle hergestellt.

Tabelle.2: Zusammenfassung der verwendeten Zusammensetzungen für die Beispiele 1 bis 16

Beispiele	Polymer	AMPS	AM	VPS	NVF	weitere Monomere	weitere Additive	Methode	k-Wert
Nr.		[g]	[g]	[g]	[g]				
1	A	42	55	2,3	1,5	-	Arkopal® N 100, Span® 80	Emulsion	160
2	B	75	23	1,5	1,0	-	-	Lösung	193
3	C	42	55	2,3	1,5	-	-	Gel	262
4	D	75	23	1,5	1,0	-	-	Gel	256
5	E	87	11	1,3	1,0	-	-	Gel	257
6	F	87	11	1,3	1,0	-	-	Fällung	199
7	G	98	0,3	1,3	1,0	-	-	Gel	243
8	H	98	0,3	1,3	1,0	-	-	Fällung	193
9	I	87	11	1,3	1,0	-	Arkopal® N 100, Span® 80	Emulsion	173
10	K	87	11	1,3	-	2,3 g NVP	Arkopal® N 100, Span® 80	Emulsion	177
11	L	98	0,3	1,3	-	3,0 g NVCap	-	Gel	239
12	M	81	20	2,0	5,0	-	-	Gel	241
13	N	81	20	2,0	5,0	-	-	Fällung	195
14	O	80	20	5,0	1,0	-	-	Gel	251
15	P	95	0,25	2,5	2,5	-	-	Gel	234
16	Q	75	23	1,5	1,0	-	-	Fällung	205

5

Beispiel 17

Vorbereitung und Durchführung von Sandpackungs-Tests für RPM-Behandlung am Beispiel von Polymer D.

Diese Testmethode stellt ein einfaches Modellsystem für Lagerstätten dar. Die radiale Verteilung von Material um eine Bohrsonde kann damit nachgestellt werden.

Sie dienen dem Screening von Substanzen unter reproduzierbaren Bedingungen.

- 5 Diese Methode ist benutzt worden, um die erfindungsgemäßen Substanzen und Behandlungsmethoden zu prüfen und zu vergleichen. Gegenüber Durchflutungstests von Gesteinsbohrkernen (Core-Flood Tests) hat diese Methode die Vorteile, dass sie leichter reproduzierbar ist, die Materialien kommerziell erhältlich sind, die gewünschten Permeabilität frei bestimmbar und
- 10 reproduzierbar einstellbar ist und durch die Länge der Packung ein größerer Radius um die Sonde simuliert werden kann als mit Core-Flood Tests. Die Vergleichbarkeit zu Core-Flood Tests konnte durch vergleichende Messungen bestätigt werden.

15 Vorgehen bei Sandpackungs-Tests

Dieses Beispiel beschreibt das Vorgehen für Sandpackungs-Tests zur Charakterisierung von RPM-Materialien. Die Vorbereitung und Konditionierung eines Sandpackungs-Tests werden ebenso beschrieben, wie auch die

- 20 Durchführung der RPM-Labor-Behandlung und die Auswertung der Daten.

Vorbereitung der Sandpackung

- Die Sandpackungen, die in diesen Beispielen eingesetzt wurden, sollten die
- 25 Porosität bzw. die Permeabilität der Lagerstätten simulieren, in denen die RPM-Behandlung eingesetzt werden soll. Durch den Einsatz einer Reihe von Sandfraktionen oder deren Mischungen konnte die jeweils gewünschte Permeabilität eingestellt werden. Typische Größenverteilungen für Sandfraktionen, wie sie zur Vorbereitung der Sandpackungen eingesetzt wurden,
- 30 werden in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3 Größenverteilungen der Sandfraktionen zur Vorbereitung von Sandpackungen.

Sandfraktion	Größenverteilung
A	> 2,36 mm
B	1,18 – 2,36 mm
C	300 – 1180 µm
D	150 – 300 µm
E	90 – 150 µm
F	< 90 µm

5

Zusätzlich zu diesen kommerziell verfügbaren Sandfraktionen konnten durch den Einsatz kalibrierter Siebe kleinere Größenverteilungen hergestellt werden. Feinere Sandfraktionen konnten mittels Kieselgel hergestellt werden. Beispiele für Packungspermeabilitäten, die aus den Sandfraktionen aus Tabelle 1 und deren Mischungen resultierten sind in Tabelle 4 zu finden. Ebenso werden dort Beispiele für relevante Felder entsprechender Permeabilität gegeben.

10

Tabelle 4 Typische Sandzusammensetzungen für spezielle Feldanwendungen

Sandzusammensetzung	Permeabilität [D]	Beispielfeld
100 % E	4	Amberjack (Golf von Mexico)
100 % D	12	---
80 % D : 20 % E	10	Harding (Nordsee)

15

Üblicherweise wurden die Sandpackungen in 3/8 Zoll Edelstahl-Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 1/4 Zoll hergestellt. Alle angegebenen Volumen wurden mit -dieser hohen Wandstärke berechnet. Es wurden Kapillaren von je 1,5 m (5 ft) mittels Standard Swagelok® 3/8 Zoll Verschraubungen zu 4,5 m (15 ft)

20

Länge verbunden und von 3/8-Zoll-auf-1/4-Zoll-Fittings verschlossen.
Standardmäßig wurden die Sandpackungen folgendermaßen vorbereitet:

- Die entsprechende Zahl 1,5-m-Segmente 3/8 Zoll-Kapillare wurden mit 3/8 Zoll Swagelok® Verschraubungen und Ringbeschlägen versehen. Das Ende der
5 Packung wurde mit einem von 3/8-Zoll-auf-1/4-Zoll Fitting verschlossen, vor dessen 3/8 Zoll-Ende eine 90 µm Edelstahl Siebplatte gesetzt wurde (für feinere Sände wurden feinere Siebplatten verwendet). Der Sand wurde mit Hilfe eines Trichters in das erste 1,5 m Segment eingefüllt. Zur Verbesserung der Packung wurde die
10 Kapillare kraftvoll mit einer Metallstange geschlagen. Wenn kein weiterer Sand in die Kapillare gepackt werden konnte, wurde der Trichter entfernt und durch eine 3/8 Zoll Blindschraube ersetzt. Danach wurde die Kapillare über eine Schablone auf einen Durchmesser von 25 cm aufgerollt. Das Aufrollen der Kapillare unterstützt die Kompression des Sandes in der Packung. Die Blindschraube
15 wurde entfernt und das nächste 1,5-m-Segment, versehen mit einer Blindschraube, in der gleichen Weise gepackt wie das erste, wurde aufgeschraubt und aufgerollt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Als das letzte 1,5-m-Segment gepackt war, wurde die abschließende 3/8 Zoll Verschraubung entfernt und durch einen 3/8-Zoll-auf-1/4-Zoll Fitting mit einer 90 µm Siebplatte am Ende
20 der Kapillare ersetzt. Das letzte gerade Stück der Kapillare wurde dann so gewickelt, dass eine Packung mit parallelen Ein- und Ausgängen zu erhalten. Danach wurde die Packung mit einem wasserlöslichen Gas, wie z.B. Kohlendioxid, 30 min. bei einem Vordruck von 4,4 bar (30 psi) gespült, um die gesamte eingeschlossene Luft zu vertreiben. Danach wurde die Packung
25 verschlossen und das Trockengewicht bestimmt.

Konditionierung der Sandpackung

- Vor der Laborbehandlung musste die gefüllte, gewickelte und mit Kohlendioxid
30 gespülte Sandpackung mit Wasser und Öl konditioniert werden. Dazu wurde die Sandpackung mit den Ein- und Auslässen in einem thermostatierten Ofen installiert. Bevor die Packung auf die Testtemperatur geheizt wurde, wurde das

Porenvolumen durch Vergleichswägung nach Füllung der Packung mit dest. Wasser bestimmt. Eine Schemaskizze des Experimentellen Aufbaus wird in Abbildung 1 gegeben. Typischerweise wurde in den Beispielen der Rückdruck (Back-Pressure) auf weniger als 5 bar (z.B. 2 bar) eingestellt.

5

Danach wurde die Packung auf die Testtemperatur geheizt und mit dem Testwasser (synthetisches See- oder Formationswasser), mit dem Rohöl und schließlich wieder mit der Testwasser konditioniert. Für die Labortests wurden typischerweise synthetische Formations- oder Seewässer verwendet. Nach Möglichkeit sollte echtes Feld-Rohöl verwendet werden. Dieses wurde mit bis zu 15 % Toluol aufgestockt, um den Verlust leichtflüchtiger Komponenten und die damit verbundene Änderung der Viskosität zu kompensieren. Das Rohöl wurde mit einem 1 µm Filter von größeren Verunreinigungen befreit. Das Vorgehen im Einzelnen:

10

15

Die trockene mit Kohlendioxid gespülte Sandpackung wurde gewogen. Die Packung wurde mittels der ¼ Zoll Ein- und Auslässe im Thermostaten angeschlossen. Das Ende, von dem die Packung begonnen wurde, wurde mit dem Einlass verbunden. Die Packung verbleibt bei Raumtemperatur während das Porenvolumen bestimmt wird.

20

Dann wurde die Packung mit einem Gesamtvolumen von ca. 100 ml entmineralisiertem Wasser geflutet. Die Datenschreiber wurden an den Ein- und Auslässen montiert und die Datenaufzeichnung gestartet.

25

Die wassergeflutete Sandpackung wurde deinstalliert und verschlossen. Durch erneutes Wiegen wurde das Porenvolumen bestimmt. Für eine 4,5 m langen E-Sandpackung beträgt dieser Wert typischerweise ca. 48 ml.

30

Danach wurde die Packung wieder im Ofen installiert und auf Testtemperatur aufgeheizt.

Das Test-Wasser wurde solange bei einem Fluss von 1 ml/min. durch die Packung zirkuliert, bis ein relativ stabiler Gegendruck erreicht war. Typischerweise sind dafür ca. 2 Porenvolumen, also ca. 100 ml erforderlich. Dadurch lässt sich die Permeabilität gegen Wasser bestimmen.

- 5 Vor der Konditionierung mit Rohöl wurde nun die Pumpe zunächst mit Methanol, dann mit Toluol und zuletzt mit Rohöl gespült.

Dann wurde das Rohöl mit einem Fluss von 1 ml/min. durch die Sandpackung gespült bis eine relativ stabiler Gegendruck gemessen wurde und kein weiteres

- 10 Wasser aus der Packung vertrieben wurde (S_{wi}). In der Regel sind hierfür ebenfalls zwei Porenvolumen erforderlich. Damit kann die Permeabilität gegen Rohöl bestimmt werden.

Vor der Rekonditionierung mit Test-Wasser wurde die Pumpe nun mit Toluol, dann mit Methanol und schließlich mit Test-Wasser gespült.

15

Das Test-Wasser wurde schließlich mit einem Fluss von 1 ml/min. durch die Packung gepumpt. Es wurden wiederum ca. 2 Probenvolumen gepumpt bis der Druckabfall konstant war und kein Öl mehr aus der Packung vertrieben wurde

20

(S_{or}). Damit kann die Permeabilität nach Rückstellen auf Wasser bestimmt werden.

Unter Verwendung der Darcy-Gleichung kann dann die Permeabilität der Sandpackung berechnet werden. Dazu müssen die Packungsdimensionen, die

25

Flussraten, der Druckabfall entlang der Packung und die Viskosität der Flüssigkeit bekannt sein. Nach der Konditionierung ist die Packung für den Test einsatzbereit.

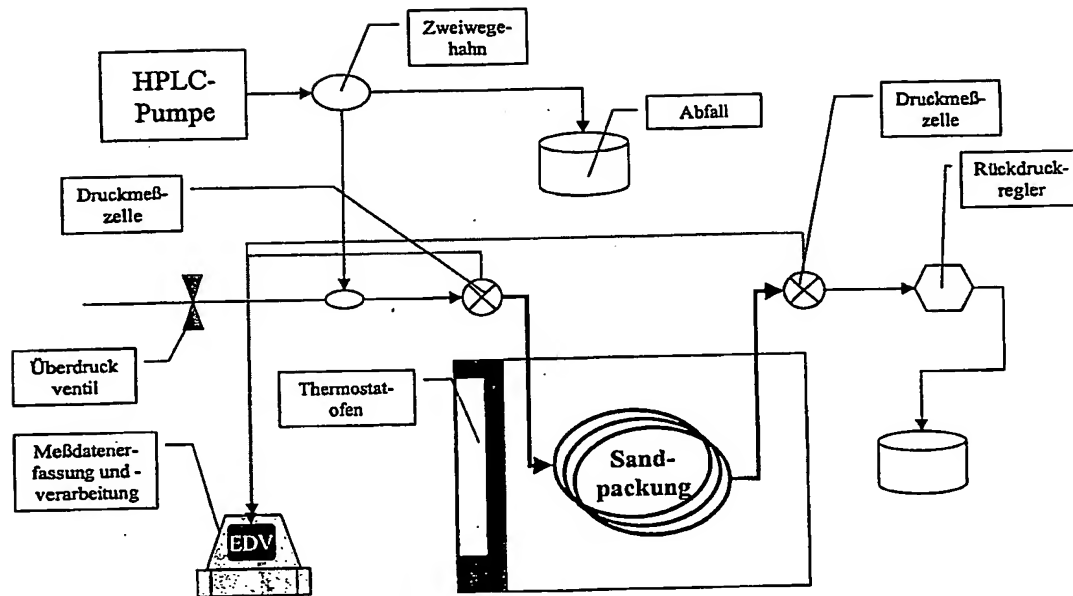


Abbildung 1 Schematische Zeichnung des Sandpackungs-Testaufbaus.

5

Bestimmung der Permeabilität

Die Permeabilität k ist definiert als:

10

$$k = \frac{\mu \cdot Q \cdot L}{\Delta p \cdot A}$$

Gleichung 1

Dabei ist:

- Q = Flussrate [ml/s]
 k = Permeabilität [D]
 A = Durchschnittsfläche der Kapillare [cm²]
 L = Länge der Packung,
 δp = Druckverlust entlang der Packung [atm]
 μ = Viskosität der Flüssigkeit [cP]

Für vergleichende Messungen ist dieser Zugang einfach, sinnvoll und ausreichend genau. Für präzisere Bestimmungen der absoluten Permeabilität benutzt man eine Mehr-Raten-Technik. Die Messung ist genauer, da sie nicht von einer einzelnen Druckmessung abhängt, sondern von mehreren Flussraten. Damit hängt das Ergebnis von der Linearität der Druckmesseinrichtung und nicht von deren absoluten Genauigkeit ab. Die Testflüssigkeit werde mit mindestens vier verschiedenen konstanten Flussraten in der Nähe der geplanten Testflussrate injiziert. Nachdem sich für jede Flussrate und der Druckverlust stabilisiert hat, werden diese Werte aufgezeichnet. Die Permeabilität wird aus der nach Q umgestellten Darcy-Gleichung (Gleichung 2) aus der Steigung der Ausgleichsgeraden erhalten.

$$Q = k \frac{A \cdot \delta p}{\mu \cdot L} \quad \text{Gleichung 2}$$

15

Jede Flussrate Q wird gegen $\frac{A \cdot \delta p}{\mu \cdot L}$ aufgetragen. Die Daten sollten auf einer Geraden liegen, deren Steigung k die Permeabilität ist. Die Ausgleichsgrade kann je nach statistischer Signifikanz grafisch oder durch Regressionsanalyse gewonnen werden.

20

Durchführung von RPM-Test-Behandlungen am Beispiel einer sequenziellen Behandlung mit Polymer D

25

Aufgrund der hier verwendeten Volumen und Pumpraten können Hinweise auf den Einsatz im Feld gewonnen werden. Eine typische sequentielle Behandlung und deren gepumpte Volumen im Labormaßstab und im Feld wird in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5 Vergleichbare Volumen für Laboruntersuchungen und für den Einsatz im Feld für eine RPM-Behandlung

Behandlungsschritt	Lösung	Konzentration	Volumen	
			Feld [bbl]	Labor [ml]
Polymer	Polymer D ¹	2600 ppm	2800	14,2
Spacer	Gepuffertes Injektionswasser ¹	40 % Acetat-Puffer	700	3,5
Vernetzer	Gepuffertes Vernetzer	750 ppm in 40% Puffer	2800	14,2
Nachspülung	Injektionswasser	-----	2600	weggelassen

5 ¹ - Konzentrierte Lösungen wurden mit Injektionswasser verdünnt.

Für Laboruntersuchungen wurden Polymer- und Vernetzer-Lösungen mit synthetischen Injektionswässern angesetzt. Die Polymerlösung wurde durch langsames Einstreuen des Polymerpulvers in den Wirbel der stark gerührten Flüssigkeit hergestellt (2,6 g/l). Die Acetatpufferlösung (100 %) wurde durch Mischen von 1 M Natriumacetal-Lösung (73 g/l) mit 1 M Essigsäure (100 ml/l) hergestellt. Die gepufferte Vernetzer Lösung wurde Zugabe der konzentrierten Zirkonium-Komplex-Lösung (10,72 g/l) zu einer Lösung aus 400 ml/l Puffer-Lösung zu 600 ml/l Injektionslösung hergestellt.

Alle Lösungen wurden vor der Behandlung der Sandpackung frisch angesetzt. Vor jedem einzelnen Pumpschritt wurde der Einlass deinstalliert und die Testlösung an diesen Punkt gepumpt. Danach wurde der Einlass wieder montiert und das gewünschte Volumen injiziert. Die Volumen für eine Behandlung mit einer Permeabilität von ca. 10 Darcy, wie sie z.B. für das Harding-Feld in der Nordsee typisch ist werden in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6 Behandlungsvolumen und Pumpraten für Laboruntersuchungen zur RPM Behandlung

Behandlungsschritt	Lösung	Konzentration	Behandlungsdetail	
			Volumen [ml]	Pumprate [ml/min]
Polymer	Polymer D ¹	2600 ppm	14,2	0,33
Spacer	Gepuffertes Injektionswasser ¹	40% Acetat- Puffer	3,5	0,1
Vernetzer	Gepuffertes Vernetzer	750 ppm in 40% Puffer	14,2	0,1
Rückspülung	Injektionswasser	—	17,7	0,05

5 ¹ - Konzentrierte Lösungen wurden mit Injektionswasser verdünnt.

Die Pumpe wurde mit Polymerlösung gespült, die Einlasskapillare in der Packung wurde entfernt und das Polymer an den Anfang der Packung gepumpt. Die Einlassleitung wurde wieder angeschlossen. Die Pumpe wurde auf das gewünschte Pumpvolumen und die Flussrate eingestellt und gestartet. Während des gesamten Tests wurden die Drücke am Ein- und Auslass aufgezeichnet (14,2 ml bei 6 ml/h).

15 Sobald die Polymerlösung eingebracht ist, wurde die Pumpe auf die gepufferte Spacer Lösung umgestellt. Eine Einlassleitung wurde wiederum entfernt, die Pumpe mit Pufferlösung gespült und bis zum Anfang der Packung vorgepumpt. Die Einlasskapillare wurde wieder angeschlossen und das erforderliche Volumen der Spacerlösung mit der gewünschten Flussrate injiziert (z.B. 3,5 ml bei 6 ml/h).

20 Typischerweise wurde die Vernetzerlösung mit einer separaten Pumpe auf die gleiche Weise - wie oben beschrieben – appliziert (z.B. 14,2 ml bei 6 ml/h). Pumpen, die zum Einbringen des Vernetzers benutzt werden, sollten eine Stunde lang mit Pufferlösung gespült werden, bevor erneut Polymerlösung damit gepumpt

wird. Vernetzerreste können dazu führen, dass sich vorzeitig ein Polymergel bildet.

5 Nach der Einbringung der Vernetzerlösung wurde die Flussrichtung der Sandpackung umgekehrt, um den Produktionsbetrieb der Sonde zu simulieren. Bevor die Flussrichtung auf die Produktionsrichtung (flowback) umgestellt wird, kann eine zusätzliche Einschlusszeit (shut in) realisiert werden (z.B. vier Stunden). Durch den Rückfluss kommen Polymer und Vernetzer in Kontakt und bilden die Gelbank aus, die die Permeabilität gegenüber Wasser verringern soll.

10

Die Pumpe, mit der Polymer- und Spacer-Lösung gepumpt wurden, wurde mit dem Injektionswasser gespült, das auch zum Konditionieren der Packung benutzt wurde. Das Injektionswasser wurde wiederum zum Ende der Einlassleitung gepumpt und mit der Sandpackung verbunden. Auf diese Weise wurde das
15 kombinierte Volumen von Spacer und Polymerlösung zurückgepumpt (z.B. 17,7 ml bei 3 ml/h).

Die Packung kann nun abermals für z.B. 48 h eingeschlossen werden, damit sich der Gelblock ausbilden kann.

20

Nachdem sich der Gelblock entwickelt hatte, wurde der Blockfaktor ermittelt. Dazu wurde Formationswasser (Injektionswasser, wie zum Konditionieren) durch den Gelblock gepumpt und der Druckverlust notiert, sobald sich der Wert stabilisiert hat. Danach wurde Rohöl gepumpt, bis ein stabiler Druckverlust notiert werden
25 konnte.

Bestimmung der Blockfaktoren für Wasser und Öl

30 Nachdem die RPM-Behandlung durchgeführt worden ist, wurden die Blockfaktoren für Wasser und Öl bestimmt. Die Werte wurden aus dem Vergleich der relativen Druckverluste (oder Permeabilitäten) gewonnen, die während der Konditionierungsphase der Sandpackung für Öl (Öl bei Restwasser) und für

Wasser (nach der Ölflutung, S_{OR}) gemessen wurden, mit den entsprechenden Werten, die nach der Behandlung erreicht wurden. Es ist wichtig die gemessenen Druckverluste in bezug auf die angewandten Flussraten zu korrigieren, da während der Konditionierungsphase die Flussraten in Form der Pumpraten oft
5 oftmals deutlich größer sind als nach der Behandlung. Typischerweise wurde eine Packung mit 60 ml/h konditioniert und nach der Behandlung wurden Flussraten von 1 – 2 ml/h benutzt.

Nachdem die Behandlung zurück gespült worden ist, wurde sie für 48 Stunden eingeschlossen. Danach wurden die Blockfaktoren für Wasser und für Öl
10 bestimmt.

Zunächst wurde abhängig von der Größe des entstandenen Blocks mit einer Flussrate von 1 - 2 ml/h Formationswasser durch die Sandpackung gespült. Die tatsächlich angelegte Flussrate hängt von der Größe des Druckabfalls entlang der Packung ab, da die Pumpe und die das Überdruckventil auf 100 bar limitiert sind.
15 Formationswasser wurde gepumpt, bis sich der Druckabfall stabilisiert hat. Dazu sind üblicherweise ca. zwei Porenvolumen nötig.

Dieses wurde danach mit der gleichen Flussrate mit Rohöl durchgeführt, ebenfalls bis sich der Druckabfall stabilisiert hatte.

20 Der Blockfaktor für Wasser wurde als Quotient des Druckabfalls nach der Behandlung mit dem Druckabfall für Wasser nach der Konditionierung mit Öl erhalten (S_{OR}).

25 Der Blockfaktor für Öl ist der Quotient aus dem Druckabfall für Öl nach der Behandlung mit dem Druckabfall für Öl als die Packung mit Öl konditioniert wurde (S_{WI}).

Beispiel 18

30 Sequentielle Behandlung mit Polymer D als Langzeittest

Die benutzte Sandpackung wurde in einer 4,5 m langen 3/8 Zoll Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 1/4 Zoll konditioniert. Die absolute Permeabilität der Packung betrug 3,5 D. Die Packung ist bei 70°C bis zu S_{orw} konditioniert worden.

5

Die Behandlung besteht aus drei gesonderten Schritten (slugs), die alle bei 70°C durchgeführt wurden und in synthetischem Seewasser angesetzt worden sind:

16 ml einer 3000 ppm Lösung von Polymer D wurden mit einer Pumprate von
10 20 ml/h injiziert.

2 ml Acetatpuffer (0,03M Natriumacetat, 0,04M Essigsäure) wurden mit einer Rate von 20 ml/h injiziert.

15 16 ml Zirkoniumlaktat Lösung 1:93 w/w verdünnt wurden mit einer Pumprate von 1 ml/h injiziert.

Die Sandpackung wurde danach für 5 h eingeschlossen. Danach wurden 18 ml synthetischen Seewassers in umgekehrter Richtung mit einer Pumprate von
20 1 ml/h durch die Packung zurück gepumpt. Anschließend wurde die Packung für 50 h eingeschlossen.

Das Rückspülen wurde mit synthetischem Seewasser mit einer Rate von 1 ml/h bei 70°C begonnen. Nach 4 Tagen wurde die Temperatur auf 100°C gesteigert.

25

Folgende Blockfaktoren für Wasser (RF_w) wurden über einen Zeitraum von 150 Tagen gemessen:

Zeit	Blockfaktor
[d]	[RFw]
10	260
50	296
100	270
150	245

Beispiel 19**5 Sequentielle Behandlung mit Polymer C als Hochtemperaturtest**

Die benutzte Sandpackung wurde in einer 4,5 m langen 3/8 Zoll Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 1/4 Zoll konditioniert. Die absolute Permeabilität der Packung betrug 9 D. Die Packung ist bei 62°C bis zu S_{orw} konditioniert
10 worden.

Die Behandlung besteht aus drei gesonderten Schritten (slugs), die alle bei 62°C durchgeführt wurden und in synthetischem Seewasser angesetzt worden sind:
16 ml einer 3000 ppm Lösung von Polymer C wurden mit einer Pumprate von
15 20 ml/h injiziert.

2 ml Acetatpuffer (0,03M Natriumacetat, 0,04M Essigsäure) wurden mit einer Rate von 20 ml/h injiziert.

20 16 ml Zirkoniumlaktat Lösung 1:93 w/w verdünnt wurden mit einer Pumprate von 1 ml/h injiziert.

Die Sandpackung wurde danach für 5 h eingeschlossen. Danach wurden 18 ml synthetischen Seewassers in umgekehrter Richtung mit einer Pumprate von
25 1 ml/h durch die Packung zurück gepumpt. Anschließend wurde die Packung für 50 h eingeschlossen.

Das Rückspülen wurde mit synthetischem Seewasser mit einer Rate von 1 ml/h bei 70°C begonnen. Nach 4 Tagen wurde die Temperatur auf 95°C gesteigert.

Folgende Blockfaktoren für Wasser (RF_w) wurden über einen Zeitraum von

5 150 Tagen gemessen:

Zeit	Blockfaktor
[d]	[RF_w]
2	270
29	270

Die Temperatur der Packung wurde schließlich weiter auf 123°C erhöht. Damit wurden dann folgende Blockfaktoren gemessen:

10

Zeit	Blockfaktor
[d]	[RF_w]
1	225
3	100
5	30

Fazit: Während Polymer C bei einer Einsatztemperatur von 95°C 29 Tage lang einen konstant hohen Blockfaktor zeigt, so verringert sich der Blockfaktor bei einer Temperatur von 123°C innerhalb von 5 Tagen von 270 auf 30.

15

Beispiel 20

Sequentielle Behandlung mit Polymer D als Hochtemperaturtest

20

Die benutzte Sandpackung wurde in einer 4,5 m langen 3/8 Zoll Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 1/4 Zoll konditioniert. Die absolute Permeabilität der Packung betrug 9 D. Die Packung ist bei 62°C bis zu S_{ow} konditioniert worden.

Die Behandlung besteht aus drei gesonderten Schritten (slugs), die alle bei 62°C durchgeführt wurden und in synthetischem Formationswasser angesetzt worden sind:

- 5 16 ml einer 3000 ppm Lösung von Polymer D wurden mit einer Pumprate von 20 ml/h injiziert.

2 ml Acetatpuffer (0,03M Natriumacetat, 0,04M Essigsäure) wurden mit einer Rate von 20 ml/h injiziert.

- 10 16 ml Zirkoniumlaktat Lösung (Halliburton CL23) 1:93 w/w verdünnt wurden mit einer Pumprate von 1 ml/h injiziert.

- 15 Die Sandpackung wurde danach für 5 h eingeschlossen. Danach wurden 18 ml synthetischen Seewassers in umgekehrter Richtung mit einer Pumprate von 1 ml/h durch die Packung zurück gepumpt. Anschließend wurde die Packung für 50 h eingeschlossen.

- 20 Das Rückspülen wurde mit synthetischem Formationswasser mit einer Rate von 1 ml/h bei 62°C begonnen. Nach 6 Tagen wurde ein Wasserblockfaktor von 22 gefunden und die Temperatur auf 123°C gesteigert.

Folgende Blockfaktoren für Wasser (RF_w) wurden über einen Zeitraum von 27 Tagen gemessen:

Zeit	Blockfaktor
[d]	[RF_w]
1	35
3	37
5	38
10	27
15	25
20	13
25	9
27	7

Beispiel 21

Co-Injection von Polymer E als Hochtemperaturtest

Die benutzte Sandpackung wurde in einer 4,5 m langen 3/8 Zoll Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 1/4 Zoll konditioniert. Die absolute Permeabilität der Packung betrug 9 D. Die Packung ist bei 70°C bis zu S_{orw} konditioniert worden.

Die Behandlung erfolgte als eine simultane Injektion von Polymerlösung und gepufferter Vernetzer Lösung aus zwei verschiedenen Pumpen, die gemeinsam in den Einlass der Sandpackung mündeten. Beide Lösungen wurden bei 70°C in synthetischem Seewasser angesetzt.

Pumpe 1:

26,5 ml einer 4500 ppm Polymer E Lösung mit einer Rate von 26,5 ml/h

Pumpe 2:

3,5 ml einer Zirkoniumlactat-Lösung, verdünnt auf 1:93 w/w, gepuffert mit 0,03 M Natriumacetat und 0,04 M Essigsäure, injiziert mit einer Rate von 3,5 ml/h

Die Sandpackung wurde dann für 45 h eingeschlossen. Danach wurde für drei Tage kontinuierlich synthetisches Seewasser bei 70°C mit einer Rate von 3 ml/h durch die Packung zurückgespült.

Folgende Wasserblockfaktoren (RF_w) wurden gemessen

25

Zeit	Blockfaktor
[d]	[RF_w]
1	26
5	34

Danach wurde die Temperatur der Sandpackung auf 123°C erhöht und über die Zeit wurden folgende Blockfaktoren gemessen:

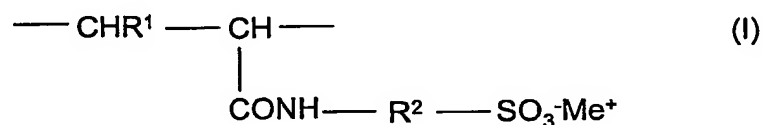
Zeit	Blockfaktor
[d]	[RF _w]
3	62
7	54
11	50
15	47
17	43
23	28
28	23
33	19
37	16

- Fazit: Polymer E lässt sich ohne Probleme bei 70°C mit dem Vernetzer co-
- 5 injizieren, ohne vorzeitig einen Gelblock auszubilden. Erst während der Einschlusszeit bildet sich der Gelblock aus. Im Vergleich zu Polymer C ist eine weiter erhöhte Temperaturstabilität feststellbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verringerung oder vollständigen Einstellung der Wasserzuflüsse zu einer Erdöl- oder Erdgasproduktionsbohrung, indem man in diese Bohrung eine wässrige Lösung eines Copolymers einbringt, wobei das Copolymer

A) 40 - 98 Gew.-% Struktureinheiten der Formel



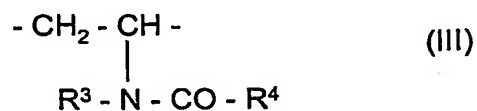
worin

- R¹ Wasserstoff oder Methyl,
R² C₂-C₁₀-Alkylen, und
Me⁺ ein Ammonium- oder ein Alkalimetallion bedeutet,

B) 0,1 bis 58 Gew.-% Struktureinheiten der Formel



C) 0,1 bis 10 Gew.-% Struktureinheiten der Formel



25 worin

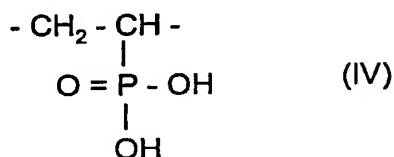
R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, oder R³ und

R⁴ zusammen eine Propylengruppe, die unter Einschluss eines Restes



- 5 einen Pyrrolidonrest oder unter Einschluss einer Pentamethylengruppe einen Caprolactamrest bildet, bedeutet, und

D) 0,1 bis 10 Gew.-% Struktureinheiten der Formel



10

enthält, und gleichzeitig mit dem Copolymer oder danach in die Formation bzw. Lagerstätte einen Vernetzer für das Copolymer einbringt, der wenigstens eine Zirkonium-, Chrom-, Titan- oder Aluminiumverbindung umfasst, und anschließend
15 die Bohrung zur Gewinnung von Erdöl und/oder Erdgas in Betrieb nimmt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Struktureinheiten der Formel 1 von 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure abgeleitet sind.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, worin das Copolymer 50 bis 98 Gew.-% der Struktureinheiten der Formel I enthält.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Struktureinheiten B in einer Menge von 2 bis 45 Gew.-% vorliegen.
- 25 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin in den Struktureinheiten C) R³ und R⁴ Wasserstoff bedeuten.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin das Copolymer 0,5 bis 5 Gew.-% Struktureinheiten C) enthält.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin das Copolymer 0,5 bis 5 Gew.-% Struktureinheiten D) enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin die Molekulargewichte der Copolymeren zwischen 50.000 und $2 \cdot 10^7$ g/mol liegen.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin die Struktureinheiten A), B), C) und D) sich zu 100 Gew.-% addieren.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin die zu behandelnde Formation vorgeflutet wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin zwischen der Einbringung des Copolymers und der Einbringung des Vernetzers Wasser, Wasser in dem Salze gelöst sein können, eine Pufferlösung oder eine verdickte wässrige Polymerlösung, in der zusätzlich Salze gelöst sein können als Spacer in die Bohrung eingebracht wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, worin das Einbringen eines Spacers nach dem Einbringen des Vernetzers erfolgt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, worin nach der Einbringung der Lösungen des Copolymers und des Vernetzers eine von 2 Stunden bis 10 Tagen, insbesondere 3 bis 50 Stunden dauernde Phase des Einschlusses erfolgt, bevor die Sonde wieder auf Produktion umgestellt wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, worin das Einbringen von Copolymerlösung und Vernetzer in beliebigen

Mengenverhältnissen wiederholt wird, bevor oder nachdem die Sonde wieder auf Produktion zurückgeschaltet wurde.

5 15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, worin Teile oder auch die gesamte Polymer-Wasser-Mischung mit Vernetzer vorbehandelt injiziert wird.

10 16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, worin die Vernetzung des Polymers durch Einwirkung geeigneter Stoffe auf die Gelbarriere aufgehoben wird.

15 17. Verfahren nach Anspruch 16, worin die geeigneten Stoffe Flusssäure oder ihre Vorläufer, starke Chelatbildner, EDTA, Persulfate, Perborate und Wasserstoffperoxid sind.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, worin als Vernetzer Verbindungen des Zirkoniums und/oder des Titans verwendet werden.

20 19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, worin die Konzentration des Vernetzers in der wässrigen Lösung von 0,001 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf die Zirkonium- und/oder Titankonzentration beträgt.

25 20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, worin die Copolymer- sowie die Vernetzerlösung im Bereich von pH 4 bis 6, insbesondere 4,5 bis 5,5 gepuffert sind.

21. Copolymer, welches Struktureinheiten A), B), C) und D) wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 definiert enthält.

30 22. Zusammensetzung, enthaltend ein Copolymer gemäß Anspruch 21, sowie mindestens eine Titan-, Chrom-, Zirkonium- oder Aluminiumverbindung.